

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

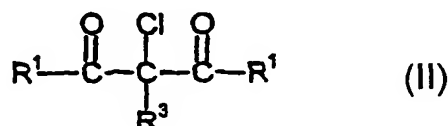
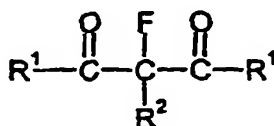
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16304 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/307, C07B 39/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09320 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 2001 (13.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 41 618.7 24. August 2000 (24.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜH, Thorsten [DE/DE]; Am Blauen Berg 6, 51375 Leverkusen (DE). FIEDLER, Paul [DE/DE]; Loorweg 15, 51143 Köln (DE). WEINTRITT, Holger [DE/DE]; Louveciennestr.91, 40764 Langenfeld (DE). WESTERKAMP, Winfried [DE/DE]; In der Fleute 121, 42389 Wuppertal (DE). REINECKE, Arndt [DE/DE]; Wilhelmstr. 26, 42781 Haan (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALPHA FLUOROMALONIC ACID DIALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON α -FLUOR-MALONSÄUREDIALKYLESTERN



(57) Abstract: The invention relates to a novel, advantageous method for producing α fluoromalonic acid dialkyl esters of general formula (I) by reacting a compound of general formula (II) with an addition product of hydrogen fluoride and a trialkylamine, under pressure and at temperatures ranging from 103 °C to 130 °C. In formulae (I) and (2), R¹ represents alkoxy having 1 to 6 carbon atoms, R² represents hydrogen or fluorine, and R³ represents hydrogen, fluorine or chlorine.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von α -Fluor-malonsäurediester der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103 °C unter Druck. In den Formeln (I) und (II) bedeuten R¹ Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff oder Fluor, und R³ Wasserstoff, Fluor oder Chlor.



WO 02/16304 A1

Verfahren zur Herstellung von α -Fluor-malonsäuredialkylestern

Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von α -Fluor-malonsäuredialkylestern.

5

α -Fluor-malonsäuredialkylester sind Zwischenprodukte, die beispielsweise für die Herstellung von α -Fluor-acrylsäureestern (vgl. EP-A-203 462) verwendet werden können. Ausgehend von α -Fluor-acrylsäureestern werden hochmolekulare, nicht-kristalline Polymere hergestellt, die transparent sind und Erweichungstemperaturen über 10°C aufweisen.

10

Es ist bereits bekannt geworden, dass man α -Fluor- β -ketoester ausgehend von Ethyl-bromfluoracetat erhalten kann. Dazu wird Ethyl-bromfluoracetat in einem ersten Reaktionsschritt mit tri-n-Butylphosphin zum entsprechenden Phosphoniumsalz umgesetzt, das anschließend durch Reaktion mit n-Butyllithium bei -78°C in das entsprechende Ylen überführt wird. Nach Acylierung und Verseifung werden α -Fluor- β -keto-ester erhalten (vgl. J. Org. Chem. 56, 273-277 (1991)). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die schwierige Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte, die Mehrstufigkeit des Verfahrens und die notwendige aufwendige Arbeitsweise z.B. bei der Handhabung von Phosphinen und n-Butyllithium, die besondere sicherheitstechnische Maßnahmen und die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen erfordern. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren großtechnisch nicht anwendbar.

15

20

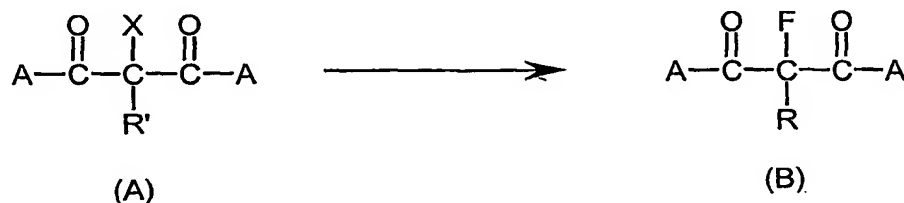
Kim (vgl. D.Y. Kim, Synthetic Communications 2000, 30 (7), 1205-1212) beschreibt die Herstellung von α -Fluor- β -ketoestern ausgehend 2-Fluor-2-phosphonyl-1,3-dicarbonylverbindungen durch Spaltung der Phosphorkohlenstoffbindungen auf nassem Kieselgel. Dieses Verfahren ist jedoch ebenfalls für großtechnische Verfahren ungeeignet, da die Ausgangsverbindungen teuer sind und da zur Isolation der Produkte große Mengen Kieselgel abfiltriert werden müssen.

25

30

In einem anderen Verfahren (vgl. DE-A-42 37 882) erfolgt die Darstellung von α -Fluor- β -dicarbonylverbindungen der Formel (B) ausgehend von Dicarbonylverbindungen der Formel (A) durch Reaktion mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

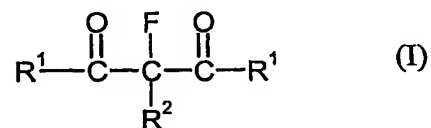
5



Nachteilig bei diesem Verfahren sind die langen Reaktionszeiten, die zwischen 24 Stunden und 72 Stunden betragen. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Produkt nur in Ausbeuten von 60 % bis 70 % erhalten wird.

10

Es wurde nun gefunden, dass man α -Fluor-malonsäuredialkylester der allgemeinen Formel (I),



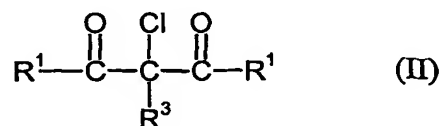
15 in welcher

R^1 für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

R^2 für Wasserstoff oder Fluor steht,

20

erhält, wenn man eine Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel (II),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

R³ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

5

mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umgesetzt.

In den Verbindungen der Formel (II) steht R¹ insbesondere für Methoxy oder Ethoxy.

10

In den Verbindungen der Formel (II) steht R¹ besonders bevorzugt für Ethoxy.

In den Verbindungen der Formel (I) steht R² insbesondere für Wasserstoff.

15

Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Ausgangsverbindungen der Formel (II) als auch entsprechend für die Endprodukte der Formel (I).

20

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren, das unter Druck durchgeführt wird, α -Fluor-malonsäuredialkylester in höheren Ausbeuten und höherer Reinheit erhalten werden als bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, die unter Normaldruck durchgeführt werden, da der Fachmann unter Druck eine partielle Zersetzung und folglich niedrigere Ausbeuten erwartet.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So werden α -Fluor-malonsäuredialkyl-ester schon nach der Hälfte der Reaktionszeit erhalten, die bei bekannten Verfahren üblich ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Reaktionszeit 12 Stunden während bei bekannten Verfahren 24 bis 72 Stunden Reaktionszeit erforderlich sind (vgl. DE-A 42 37 892). Ein weiterer Vorteil sind die

30

im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren um mindestens 15 % höheren Ausbeuten.

Daher ist das neue Verfahren insbesondere für die großtechnische Anwendung gut geeignet.

5 Die Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) und alle anderen Ausgangsverbindungen sind gängige Handelsprodukte oder können durch einfache Verfahren aus diesen hergestellt werden.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Allgemeinen Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamine verwendet, die pro Mol Trialkylamin 1 bis 3 Mole Fluorwasserstoff enthalten, vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 1 : 1 bis 2, besonders bevorzugt bei 1 : 1.

15 Als Trialkylamine kommen beispielsweise solche in Frage, die gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt sind Trialkylamine mit drei gleichen Alkylgruppen. Besonders bevorzugt ist Triethylamin.

20 Die Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamin können in situ durch Zudosieren von Triethylamin zu flüssigem Fluorwasserstoff hergestellt werden. Alternativ können die Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamin in situ durch Zudosieren von Fluorwasserstoff zu Triethylamin erhalten werden.

25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 103°C bis 130°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 104°C bis 110°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 104°C bis 107°C.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck (Eigendruck) durchgeführt. Im Allgemeinen arbeitet man bei Drücken von 1,3 bis 9 bar, bevorzugt bei Drücken von 1,3 bis 4 bar.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der α -Fluor-malonsäuredialkylester der allgemeinen Formel (I) setzt man pro Mol Dicarbonylverbindungen der Formel (II) im Allgemeinen pro Mol der Verbindungen der Formel (II) 1 bis 4 Mole des Anlagerungsproduktes, vorzugsweise 3 Mole ein.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen wie folgt vor: In einem druckdichten Reaktionsbehälter wird das Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an Trialkylamin vorgelegt. Der Reaktionsbehälter wird druckdicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 103°C bis 130°C erhitzt. Zu diesem werden die Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) dosiert. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wird nach erfolgter Zugabe nachgerührt. Es stellt sich ein Druck von 1,3 bis 9 bar ein. Anschließend wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch wird entspannt und mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, sauer gewaschen und gegebenenfalls destilliert.

15

Die Dosierzeit der Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) beträgt im Allgemeinen drei bis neun Stunden, insbesondere fünf bis sieben Stunden, besonders bevorzugt 6 Stunden.

20

Nach der Dosierung wird das Reaktionsgemisch im Allgemeinen weitere drei bis neun Stunden, insbesondere fünf bis sieben Stunden, besonders bevorzugt weitere sechs Stunden gerührt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise zur Herstellung von α -Fluor-malonsäuredimethylester verwendet, der beispielsweise als Zwischenprodukt für die Herstellung von α -Fluor-acrylsäureestern (vgl. EP-A-203 462) verwendet werden kann. Ausgehend von α -Fluor-acrylsäureestern werden hochmolekulare, nichtkristalline Polymere hergestellt, die transparent sind und Erweichungstemperaturen über 10°C aufweisen. Außerdem können α -Fluor-malonsäurediethylester zur Herstellung von Fluor-substituierten Heterocyclen verwendet werden, die beispielsweise

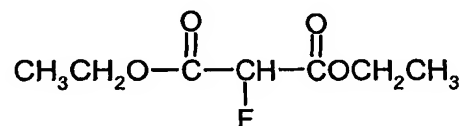
30

biologisch aktiv oder als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel von Interesse sind (vgl. N. Ishikawa, J. Fluorine Chem. 1984, 25, 203, oder EP-A 970 057).

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist
5 jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1** Fluormalonsäurediethylester

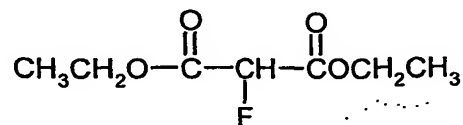
- 5 (unter Verwendung von 3 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent Chlormalonester)



- 10 In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 455 g (3,2 mol) des Additions-
produktes von 3,2 mol Triethylamin mit 6,4 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit
weiteren 326 g (3,2 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druck-
dicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6
Stunden werden 541 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 2,1 mol) bei
15 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktions-
gemisch weitere 6 Stunden bei 105°C gerührt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der
Reaktionsbehälter entspannt und 750 g Wasser zugegeben. Die organische Phase
wird mit 150 g 15 %iger Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 423 g einer
20 Flüssigkeit, die 73 % (GC-Fl.) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute:
81 %).

Beispiel 2 Fluormalonsäurediethylester

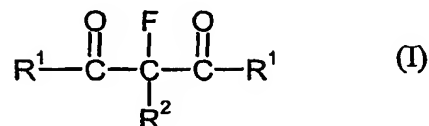
- 25 (unter Verwendung von 2 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent Chlormalonester)



In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 142 g des Additionsproduktes aus 1 mol Triethylamin mit 2 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit weiteren 102 g (1 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druckdicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6 Stunden werden 253 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 1 mol) bei 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden bei 105°C gerührt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der Reaktionsbehälter entspannt und 600 g Wasser zugegeben. Die organische Phase wird mit 100 g 15 %iger Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 223 g einer dunklen Flüssigkeit, die 74 % (GC-ISTD) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute: 92 %).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



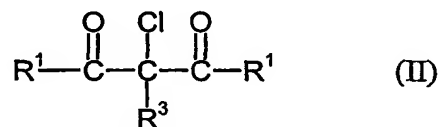
5

in welcher

R^1 für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

10 R^2 für Wasserstoff oder Fluor steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



15

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

20 R^3 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umsetzt.

- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formeln (I) und (II) R^1 für Methoxy oder Ethoxy steht.

3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (I) und (II) R^2 und R^3 jeweils für Wasserstoff stehen.
- 5 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Temperaturen von 103°C bis 110°C durchgeführt wird.
- 10 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 1,3 bis 9 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin pro Mol Trialkylamin 1 bis 3 Mole Fluorwasserstoff enthält.
- 15 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trialkylamin um Triethylamin handelt.
- 20 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bezogen auf Verbindungen der Formel (II) 1 bis 4 Mol des Anlagerungsproduktes von Fluorwasserstoff an Trialkylamin einsetzt.
- 25 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zu dem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin die Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) innerhalb von drei bis neun Stunden zudosiert.
- 30 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach der Dosierung 3 bis 9 Stunden nachgerührt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In _____ national Application No

PCT/EP 01/09320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C67/307 C07B39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 597 329 A (BAYER AG) 18 May 1994 (1994-05-18) claim 1; example 1	1-10
X	& DE 42 37 882 A (BAYER AG) 11 May 1994 (1994-05-11) cited in the application	1-10
A	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; Reaction ID 243767, XP002186926 abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 January 2002

Date of mailing of the International search report

25/01/2002

Name and mailing address of the ISA*

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/09320

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0597329	A	18-05-1994	DE 4237882 A1	11-05-1994
			DE 59305389 D1	20-03-1997
			EP 0597329 A2	18-05-1994
			JP 6219987 A	09-08-1994
			US 5391811 A	21-02-1995
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09320

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C67/307 C07B39/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 597 329 A (BAYER AG) 18. Mai 1994 (1994-05-18) Anspruch 1; Beispiel 1	1-10
X	& DE 42 37 882 A (BAYER AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) in der Anmeldung erwähnt	1-10
A	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; Reaction ID 243767, XP002186926 Zusammenfassung	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. Januar 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

25/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09320

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0597329	A	18-05-1994	DE	4237882 A1	11-05-1994
			DE	59305389 D1	20-03-1997
			EP	0597329 A2	18-05-1994
			JP	6219987 A	09-08-1994
			US	5391811 A	21-02-1995
<hr/>					